

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 05662**

(54)

**Procédé de production du silane.**

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 01 B 33/04.**

(22)

Date de dépôt ..... 24 février 1975, à 15 h 20 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 25 février 1974, n. 445.667 au nom de Carl James Bakay.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 38 du 19-9-1975.

(71)

Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne un perfectionnement au procédé décrit dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 152 587, déposée le 14 Juin 1971 par Carl J. Litteral. Le procédé décrit dans la demande précitée est la dismutation ou la

5 redistribution des hydrures de chlorosilicium, comme  $\text{HSiCl}_3$ , en contact avec une résine d'échange d'anions contenant des groupes amino tertiaires ou ammonium quaternaires afin de produire, par un procédé à stades multiples, du dichlorosilane, du trichlorosilane et du silane ( $\text{SiH}_4$ ).

10 Le dichlorosilane, le monochlorosilane et le silane sont peu utilisés dans les activités industrielles. Le dichlorosilane ( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ) sert de plus en plus de source de silicium pour le dépôt de couches de silicium épitaxial dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs. Le silane ( $\text{SiH}_4$ ) sert de source,

15 dans un nombre limité de cas, de silicium élémentaire dans le dépôt de silicium élémentaire polycristallin à partir duquel on produit du silicium élémentaire mono-cristallin, et pour produire des couches de silicium épitaxial. En théorie, le silane constitue une source supérieure de silicium, car les seuls produits de

20 la décomposition de  $\text{SiH}_4$  sont l'hydrogène et le silicium. Dans le cas du dépôt du silicium par la décomposition de  $\text{HSiCl}_3$  (qui constitue la source la plus populaire de Si élémentaire) ou de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ , le sous-produit principal est  $\text{HCl}$ . Le chlorure d'hydrogène est une matière de manutention difficile qui peut réagir avec l'élé-

25 ment déposé pour produire  $\text{HSiCl}_3$  et/ou  $\text{HSiCl}_4$ , ce qui diminue l'efficacité de la réaction et le rendement en élément produit. Le monochlorosilane n'est pas actuellement disponible en des quantités suffisantes pour entretenir des activités industrielles, mais sa décomposition aboutit également à la formation de  $\text{HCl}$ , bien

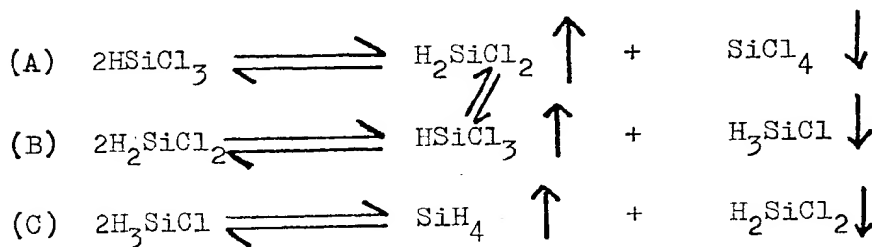
30 qu'en de moindres quantités.

Un but de la présente invention est de proposer un procédé en un seul stade et un seul passage pour produire du silane ( $\text{SiH}_4$ ) à partir de l'une des sources industrielles les plus abondantes du silicium, à savoir le trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ). Le

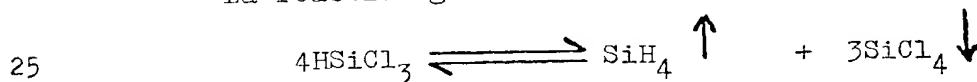
35 procédé de la présente invention implique la réaction de dismutation ou de redistribution de  $\text{HSiCl}_3$  dans un lit de résine solide d'échange d'anions à une température suffisante pour provoquer la vaporisation, hors de la zone de réaction, des produits à plus

faible point d'ébullition de la réaction et pour provoquer la condensation du produit liquide à point supérieur d'ébullition résultant de la réaction,  $\text{SiCl}_4$ , et son écoulement loin de la zone de dismutation. Comme les produits à faible point d'ébullition parcourent en un trajet ascendant, par vaporisation, le lit de la résine d'échange d'anions, la température de ce lit diminue progressivement jusqu'à une température inférieure au point d'ébullition du trichlorosilane et supérieure au point d'ébullition du silane ( $\text{SiH}_4$ ). De cette façon, seules les vapeurs du silane se concentrent au sommet du lit, cependant que les divers hydrures de chlorosilicium subissent un reflux continu dans le lit, probablement de façon progressive, par exemple en commençant par le trichlorosilane au voisinage de la zone de dismutation initiale, puis le dichlorosilane au-dessus de la zone de dismutation initiale, puis le monochlorosilane au-dessus de la zone du reflux du dichlorosilane. Cependant, il semble clair qu'une démarcation entre les zones n'existe pas dans la colonne. Au sommet de la colonne,  $\text{SiH}_4$  part par vaporisation.

Par suite, on peut caractériser la réaction comme étant une combinaison des réactions (A), (B) et (C) suivantes :



La réaction globale est :



qui est entraînée vers la droite par l'enlèvement des vapeurs de  $\text{SiH}_4$  de la zone de réaction. Elle est également entraînée vers la droite par l'enlèvement de  $\text{SiH}_4$  (et des autres produits qui refluent) de chaque réaction.

Il ressort à l'évidence de l'étude ci-dessus qu'une propriété physique déterminante pour le fonctionnement de ce procédé est constituée par les points d'ébullition du silane (point d'ébullition :  $-111,9^\circ\text{C}$ ), du monochlorosilane (point d'ébullition :  $-30,4^\circ\text{C}$ ), du dichlorosilane (point d'ébullition :  $+8,3^\circ\text{C}$ ), du trichlorosilane

(point d'ébullition : +31,5°C) et du tétrachlorure de silicium (+ 57,6°C).

On met le procédé en oeuvre en formant un reflux de  $\text{HSiCl}_3$  dans le lit de résine d'échange d'anions en un point situé à une certaine distance du sommet du lit. La température du lit à laquelle on fournit  $\text{HSiCl}_3$  est suffisante pour provoquer la vaporisation de  $\text{HSiCl}_3$ , et la température du sommet du lit est inférieure au point d'ébullition de  $\text{HSiCl}_3$ . Le gradient de température entre ces deux points est suffisant pour former du  $\text{HSiCl}_3$  liquide un peu au-dessus du point de fourniture de  $\text{HSiCl}_3$ , de la vapeur de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  à l'endroit et/ou voisinage de l'endroit du reflux de  $\text{HSiCl}_3$ , de la vapeur de  $\text{H}_3\text{SiCl}$  à l'endroit et/ou au voisinage de l'endroit du reflux de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ , et de la vapeur de  $\text{SiH}_4$  à l'endroit et/ou au voisinage de l'endroit du reflux de  $\text{H}_3\text{SiCl}$ . Cependant, on peut ne pas trouver de quantités importantes de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  et de  $\text{H}_3\text{SiCl}$  en reflux si la majeure partie du lit se trouve à la température de reflux de  $\text{HSiCl}_3$ .

Il en résulte que, si le lit est un lit court et si l'on fournit de la vapeur de  $\text{HSiCl}_3$  à sa base, il faudra de bien plus grands moyens pour enlever la chaleur que lorsque la colonne est plus longue. Le lit de résine d'échange d'anions peut se trouver dans une colonne à laquelle on fournit  $\text{HSiCl}_3$  sous forme d'un liquide au sommet ou sous forme d'une vapeur à la base. Ce composé peut être en suspension ou en dissolution dans un gaz inerte ou dans un diluant liquide, à l'état de vapeur ou de liquide. Il peut être injecté sur un côté du lit, à n'importe quel niveau, sous forme de vapeur ou sous forme de liquide. Si l'on ajoute le  $\text{HSiCl}_3$  sous forme d'un liquide au lit, le lit doit être chauffé extérieurement ou intérieurement pour effectuer une vaporisation. En tous cas, le lit nécessitera un refroidissement pour effectuer la séparation voulue du produit de dismutation qui reflue et de la vapeur qui avance.

Puisque  $\text{SiCl}_4$  ne peut plus être dismuté pour augmenter la production des produits du type hydrures, il n'y a pas de base économique à la fourniture d'un lit dans lequel  $\text{SiCl}_4$  peut demeurer. Il en résulte donc que le plus efficace consiste à introduire la vapeur de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  au bas d'un lit dont la dimension est déterminée par les réactions répétées de dismutation (A) à (C) ci-dessus.

Les résines d'échange d'ions contenant des groupes amino, et qui conviennent pour servir à la pratique de la présente invention, sont des matières polymères qui sont insolubles dans le silane, dans le monochlorosilane, dans le dichlorosilane, dans le trichlorosilane et dans le tétrachlorure de silicium.

On peut obtenir une telle insolubilité, dans le cas des résines linéaires thermoplastiques d'échange d'ion, en utilisant une résine ayant une masse moléculaire suffisamment élevée, c'est-à-dire une masse supérieure à environ 10 000, de sorte que les polymères possèdent l'insolubilité requise. On peut obtenir cette insolubilité en utilisant une résine réticulée d'échange d'ions aussi bien qu'une résine infusible. Cependant, aux fins de la présente invention, il suffit que le degré de réticulation permette de répondre aux exigences correspondant à l'insolubilité requise.

Les fonctions amino présentes dans la résine sont de préférence un groupe amino tertiaire ou amino quaternaire fixé par l'intermédiaire du carbone à la structure de la résine. De préférence, à part les atomes d'azote ou les ions halogénures de la fonctionnalité amino, la totalité de la résine est composée de carbone et d'hydrogène. Cependant, cette limitation n'exclut pas la présence, dans la résine, d'impuretés qui contiennent d'autres atomes comme l'oxygène, le phosphore, le fer, le bore etc. Pendant la réaction, on pense que de telles impuretés sont enlevées à un degré important par lixiviation de la résine lors du passage de l'hydruure de chlorosilicium monomère à travers la résine, ce qui produit une résine ne comportant pas de telles impuretés, ou bien la résine retient de telles impuretés sans contaminer l'alimentation ni les produits résultant de la réaction.

Des résines d'échange d'ions que l'on préfère particulièrement sont celles produites par la copolymérisation d'un hydrocarbure à insaturation monooléfinique (halogéné ou non halogéné) ou d'une hétéro-amine à insaturation monooléfinique et d'un hydrocarbure à insaturation polyoléfinique ou une hétéroamine à insaturation polyoléfinique. Pour illustrer de tels composés à insaturation monooléfinique, on peut citer, par exemple, le styrène, le 4-chlorostyrène, le 3-chlorostyrène, le vinyl-toluène, le 4-chlorométhyl-styrène, le vinyl-naphtalène, la vinyl-pyridine, la 2-méthyl-5-vinyl-pyridine, la 2,3-diméthyl-5-vinyl-pyridine, la

2-méthyl-3-éthyl-5-vinyl-pyridine, la 2-méthyl-5-vinyl-quinoléine, la 4-méthyl-4-vinyl-quinoléine, la 1-méthyl- ou la 3-méthyl-5-vinyl-isoquinoléine, etc.

Les composés à insaturation polyoléfinique peuvent, par exemple, être l'un des suivants : le 1,4-divinylbenzène, la divinyl-pyridine, les divinyl-toluènes, les divinyl-naphtalènes, du trivinylbenzène, les trivinylnaphtalènes, et les polyvinyl-anthracènes.

De tels copolymères sont bien connus et un certain nombre d'entre eux sont des produits industriels qui possèdent des groupes amino fonctionnels. On peut les transformer en des résines réticulées à l'aide de catalyseurs classiques d'addition par radicaux libres, comme des peroxydes. Si les monomères utilisés contiennent des groupes amino tertiaires, comme c'est le cas des composés de pyridinyle mentionnés ci-dessus, il n'est pas nécessaire de traiter le copolymère pour introduire la fonctionnalité amino. Cependant, si le copolymère contient des radicaux chloro(et ne contient pas d'amine), on peut former l'amine en faisant réagir, par exemple, le copolymère avec l'ammoniac, des alkylamines et/ou des arylamines primaires et secondaires, pour former l'amine par condensation, le sous-produit ainsi obtenu étant HCl. Dans la pratique préférée de la présente invention, l'amine formée de cette façon est le produit de la réaction d'une amine secondaire, telle qu'une dialkylamine, une diarylamine et/ou une alkylarylamine, avec la résine chlorée.

On peut effectuer la quaternisation de la résine contenant des groupes amino tertiaires par réaction avec un halogénure d'hydrocarbure, tel qu'un halogénure d'alkyle ou un halogénure d'aryle, afin de former l'halogénure d'amine quaternaire qui correspond.

Les résines d'échanges d'anions comportant des groupes amines sont disponibles généralement sous deux formes. Une forme est appelée une résine du type gel et elle représente les échangeurs de type normal. L'autre forme est appelée une résine d'échange d'anions du type macro-réticulaire. Cette dernière forme possède, au sein des particules, une plus grande porosité pour le passage des molécules. Les résines du type gel possèdent des structures de gels affaissés, alors que les résines macro-réticulaires possèdent une structure de pores non gélifiés, qui n'est pas affaissée.

De telles formes des résines ont été amplement décrites dans la littérature publiée. Voir, par exemple, JACS, vol. 84, Jan. 20, 1962 aux pages 305 et 306 ; I & EC Product Research and Development, vol. 1, N° 2, Juin 1962, aux pages 140-144 ; Polymer Letters 5 (1964) vol. 2, aux pages 587-591 ; les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 037 052 et N° 3 367 889. Ce dernier brevet est particulièrement intéressant en ce qui concerne les procédés pour produire une résine macro-réticulaire d'échange d'ions contenant des groupes amino tertiaires et l'on pourra en particulier y voir 10 l'exemple 4.

Un exemple illustrant une résine macro-réticulaire d'échange d'ions, contenant des groupes amino tertiaires et que l'on trouve dans le commerce, est "Amberlyst A-21", cette marque commerciale désignant une résine produite par Rohm and Haas Company, 15 Philadelphie, Pennsylvanie (Etats-Unis d'Amérique). Cette résine possède les propriétés physiques suivantes :

	Aspect	Perles dures, sphériques, saturées d'eau, de couleur tan clair
20	Forme ionique	Base libre
	Capacité de conservation de l'humidité, %	45 à 53
	Capacité d'échange :	
25	capacité en poids, milli-équivalents par gramme de résine sèche	4,7 à 5,0
	capacité en volume, milli-équivalents par millilitre	1,5 à 1,7
	Masse volumique, g/cm <sup>3</sup>	0,608 à 0,672
	Dimension effective, mm	0,40 à 0,55
30	Coefficient d'uniformité	2,0 au maximum
	Fines, d'après une analyse de passage des grains humides à travers un tamis de 0,297 mm, %	1,0 au maximum
35	Expansion hydraulique, forme de base libre à 0,133 l/mn/dm <sup>3</sup> , 30°C, %	120 au maximum
	Teneur en perles entières, %	100
	Porosité, %	35 à 45
	Diamètre moyen des pores, Å	700 à 1200
	Surface spécifique de contact, m <sup>2</sup> /g	20 à 30
40	Pourcentage de solides	47 à 55
	Pourcentage de gonflement de l'état sec à l'état saturé en solvant :	

	Hexane	20
	Toluène	25
	Ether éthylique	22
	Acétone	22
5	Ethanol absolu	30
	Eau	25

On a obtenu ces données en utilisant la résine de forme base libre, préalablement conditionnée pour un gonflement irréversible par un traitement de rinçage en deux cycles alternés par de l'acide et une substance alcaline caustique. Un tel gonflement peut s'élever à 10 à 15 %.

Un exemple illustrant une résine macro-réticulaire d'échange d'anions de type amine quaternaire du commerce est "Amberlyst A-26", cette marque commerciale désignant une résine produite par Rohms and Haas Company, Philadelphie, Pennsylvanie (Etats-Unis d'Amérique). Cette résine possède des propriétés physiques suivantes :

	Aspect	Perles dures, sphériques, de couleur tan clair, saturées d'eau
20	Groupe fonctionnel	Ammonium quaternaire
	Forme ionique	Chlorure
	Capacité de retenue de l'humidité, %	61-65
	Capacité d'échanges des ions :	
25	capacité en poids, milli-équivalents/g	4,1-4,4
	Capacité en poids, milli-équivalents/ml	0,95-1,1
	Masse volumique, g/cm <sup>3</sup>	0,624-0,688
30	Dimension effective, mm	0,45-0,55
	Coefficient d'uniformité	1,8 au maximum
	Teneur en perles entières, %	100
	Diamètre moyen des pores, Å	400-700
	Surface de contact, m <sup>2</sup> /g	25-30

Un exemple illustrant une résine d'échange d'ions comportant des groupes ammonium quaternaires, du type gel du commerce, est "Amberlite IRA-400", cette marque commerciale désignant une résine produite par Rohms and Haas Company, Philadelphie, Pennsylvanie (Etats-Unis d'Amérique). Cette résine possède des propriétés physiques suivantes :



Aspect	Perles dures, sphériques, de couleur tan foncé, saturées d'eau
5 Forme ionique	Chlorhydrate d'amine quaternaire
Capacité de retenue de l'humidité, %	42-48
Capacité d'échanges :	
10     capacité en poids, milli-équivalents/gde résine sèche	3,8
capacité en volume, milli-équivalents/ml	1,4
Masse volumique g/cm <sup>3</sup>	0,608-0,72
Dimension effective, mm	0,38-0,45
Coefficient d'uniformité	1,75 au maximum
15 Fines, d'après une analyse de granulométrie des grains humides par traversée d'un tamis de 0,97 mm, %	2,0 (au maximum)
Teneur en perles entières, %	100
Diamètre moyen des pores, Å	néant
20 Gonflement, transformation de la forme chlorure en hydroxyde, %	18-22

Les résines précitées proviennent de copolymères du styrène et du divinylbenzène, qui sont chlorométhylés sur le noyau styrénique, puis il y a amination pour produire la fonction

25 amine voulue pour l'échange. On peut utiliser une alkylation supplémentaire, comme décrit ci-dessus, pour produire les dérivés correspondants d'ammonium quaternaire.

Dans la pratique la plus intéressante de la présente invention, les groupes amino tertiaires ou ammonium quaternaires

30 sont des groupes dialkylamino, alkyl-phényl-amino ou diphenyl-amino ou dicycloalkylamino ou alkylcycloalkylamino, ou des dérivés encore plus alkylés des groupes ci-dessus pour parvenir au dérivé quaternaire, chaque groupe alkyle contenant 1 à environ 18 atomes de carbone et le groupe cycloalkyle contenant environ 4 à environ

35 8 atomes de carbone. Les groupes fonctionnels de type amino tertiaire ou ammonium quaternaire que l'on préfère le plus sont ceux de type alkylamino ou alkylammonium dans lesquels chaque groupe alkyle contient 1 à environ 8 atomes de carbone.

Les résines décrites ci-dessus sont particulières et

40 elles peuvent servir sous cette forme à la dismutation d'une charge de  $\text{HSiCl}_3$  d'alimentation lorsque l'on fait passer  $\text{HSiCl}_3$ , sous forme de liquide ou de vapeur, dans un lit de ces particules.

On peut mettre en oeuvre le processus de dismutation à des températures aussi faibles que 0°C environ jusqu'à des températures aussi élevées que 350°C environ, bien que les températures préférées de service se situent typiquement entre environ 20°C et 5 environ 200°C.

On peut mettre en oeuvre le procédé de la présente invention, tel qu'il est caractérisé ci-dessus, sous forme d'un procédé en phase liquide ou d'un procédé en phase vapeur. De façon surprenante, l'équilibre au maximum que l'on peut obtenir par de  
10 telles réactions de dismutation s'atteint plus rapidement dans le cas d'une réaction de dismutation en phase vapeur que dans le cas d'une réaction en phase liquide. Par conséquent, pour une utilisation industrielle du présent procédé, on préférera probablement une réaction en phase vapeur.

15 On peut mettre le procédé en oeuvre à une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression joue un rôle pratique dans l'utilisation de ce procédé comme mécanisme pour régler l'état de la matière d'alimentation et des produits de la dismutation lors de la conduite de la réaction. El-  
20 le n'est cependant pas un facteur fondamental ou critique pour la possibilité de mise en oeuvre du présent procédé. Par exemple, si l'on désire mettre le procédé en oeuvre à 60°C pour le reflux initial en phase liquide plutôt qu'en phase vapeur ou gazeuse, il faut tenir compte de certaines considérations. Par exemple, à 60°C,  
25 le silane, le monochlorosilane, le trichlorosilane, le dichlorosilane et le tétrachlorure de silicium sont vaporisés à la pression atmosphérique et il faut par conséquent appliquer une pression afin de maintenir le fonctionnement d'un procédé en phase liquide dans laquelle ces matières sont présentes. Cependant, l'expres-  
30 sion "procédé en phase liquide" ne doit pas signifier que la totalité des produits de la réaction de dismutation et du monomère d'alimentation sont dans la phase liquide. Tout ce qui est nécessaire pour une réaction en phase liquide est que l'un au moins de ces produits soit liquide dans les conditions de fonctionnement.

35 Un autre élément du procédé est la "durée de contact" ou plutôt la "durée de séjour" entre la résine et les matières d'alimentation. Pour chaque température utilisée, il y a une période indépendante de temps au cours de laquelle une telle alimentation monomère doit être en contact avec la résine d'échange

d'anions pour atteindre l'équilibre final. Le pourcentage molaire du produit voulu ou favorisé de la dismutation dépend de la température opératoire (des températures plus élevées donnant généralement de plus forts pourcentages molaires d'un tel produit) et de la durée de contact. Cependant, si l'on souhaite réaliser une dismutation partielle et, par conséquent, obtenir moins que l'équilibre d'une telle dismutation, on favorisera une plus courte durée de contact.

#### Exemple

10 On garnit une colonne de distillation de 60 cm/3,8 cm de diamètre interne (comportant une enveloppe sous vide) d'un mélange d'hélices en verre au borosilicate de 3,2 mm et de 13 g de résine anhydre "Amberlyst A-21" (tamisée pour retenir les particules ayant plus de 0,71 mm), le garnissage s'effectuant à l'aide d'une suspension dans le toluène. On sèche la résine durant 18 heures environ sur place dans un courant d'azote. On insère la colonne ainsi garnie sur un ballon tricol à fond rond de 1000 ml, muni d'un thermomètre ASTM 0-52°C et d'une purge pour l'azote, et comportant à son sommet un condenseur à neige carbonique et acétone. Lorsque cela est possible, les joints coniques normaux sont munis d'une garniture en tétrafluoréthylène ("Téflon"). La sortie du condenseur est reliée à la conduite de sortie des produits et qui consiste successivement en un manomètre à mercure, un T cloisonné pour échantillonnage, un piège comportant 33,1 g de charbon actif ("LCK" de chez Columbia, 1,68 mm-0,6 mm) à la température ambiante, un T d'échantillonnage cloisonné disposé après le piège, et la conduite se termine dans un dispositif de balayage à l'azote.

30 On introduit ensuite 820 g de trichlorosilane à 99,9 % de pureté dans le ballon ainsi que des morceaux de matière céramique pour l'ébullition, et l'on purge l'appareil à l'azote durant une heure. On arrête la purge, on porte la colonne au reflux et on la maintient juste au-dessous du noyage pendant la totalité de l'opération. On suit la vitesse de production du silane en pinçant la conduite de sortie en aval du piège à charbon actif, en retirant 10 cm<sup>3</sup> de vapeur à l'aide d'une seringue et en enregistrant le temps nécessaire pour que le manomètre revienne à une pression de 0 mm (il faut 2 minutes à 2 minutes et demie).

On prélève périodiquement, à l'aide d'une seringue de

2,5 cm<sup>3</sup> en verre que l'on peut jeter, des échantillons de gaz avant et après le piège et on les injecte immédiatement dans un chromatographe pour gaz "F et M 700", muni d'une colonne de 37,5 cm x 6,35 mm SE-30, garnie de "Chromosorb W 80/100", et maintenue 5 isotherme à  $-10^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Cela constitue des conditions adéquates pour séparer N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>SiCl et H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, avec rétention des monomères à point supérieur d'ébullition sur la colonne.

On trouve que si l'on refroidit jusqu'à  $-72^{\circ}\text{C}$  le piège à charbon actif, celui-ci n'est pas traversé par SiH<sub>4</sub>. Après 10 10 heures, on le réchauffe jusqu'à la température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ), et cela permet le passage de SiH<sub>4</sub> en retenant tous les chlorosilanes.

On fait fonctionner l'appareil durant 68 heures en 9 jours avec 9 arrêts jusqu'à une composition de pot de distillation de 76 % de SiCl<sub>4</sub>, 22 % de HSiCl<sub>3</sub> et 1 % de H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Il n'y a 15 eu ni fuite ni défaillance de l'équipement.

Les résultats des essais indiqués ci-dessus sont présentés au tableau suivant.

TABLEAU

Composition des gaz produits (moles %)						
Temps (h)	Silane (litres)*	Température du piège à charbon	Avant le piège à charbon		Après le piège à charbon	
			SiH <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> SiCl	SiH <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> SiCl
5						
	1	0,3	-80°C	96,3	3,7	
	2	0,6	-80°C	96,2	3,8	
	3	0,9	-80°C	97,2	2,8	N <sub>2</sub> pur (piège chaud)
	4	1,2	-24°C	97,6	2,4	
10	5	1,5	-21°C	97,9	2,1	N <sub>2</sub> pur
	6	1,8	-21°C	98,1	1,9	
	8	2,4	-21°C	98,4	1,6	N <sub>2</sub> pur (piège chaud)
	10	3,0	0	98,4	1,6	
	23	7,0	22°C	97,7	2,3	99,9 0,1
15	24	7,3	22°C	97,7	2,3	99,5 0,5
	31	9,4	22°C	97,8	2,0	99,8 N.D.** et 0,2***
	67	20,0	22°C	97,7	2,3	99,0 0,3 et 0,7***
20	68	20,3	22°C	arrêt		

\* En se basant sur une vitesse moyenne de production mesurée de 300 cm<sup>3</sup> à l'heure.

\*\* N.D. : non déterminé.

\*\*\* Composés plus lourds.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour produire  $\text{SiH}_4$ , caractérisé en ce qu'on envoie du  $\text{HSiCl}_3$  dans un lit d'une résine solide et insoluble d'échange d'anions, et qui contient des groupes amino ou ammonium quaternaires fixés sur le carbone de la résine ; on maintient, à l'endroit de la fourniture de  $\text{HSiCl}_3$ , la température du lit à une valeur suffisante pour provoquer la dismutation de  $\text{HSiCl}_3$  afin de former des produits vaporeux qui s'élèvent dans le lit et  $\text{SiCl}_4$  qui est condensé ; on maintient la température au sommet du lit à une valeur supérieure au point d'ébullition de  $\text{SiH}_4$  et inférieure au point d'ébullition de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  ; et l'on récupère du lit  $\text{SiH}_4$  qui ne comporte sensiblement pas d'hydrures de chlorosilicium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine est macro-réticulaire et contient des groupes amino tertiaires.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la résine provient de la réaction d'un styrène et du divinylbenzène.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on vaporise  $\text{HSiCl}_3$  liquide et l'on fait passer les vapeurs vers ce lit.